

**PATENT ABSTRACTS OF JAPAN**(11)Publication number : **08-336923**(43)Date of publication of application : **24.12.1996**

(51)Int.Cl.

**B32B 7/02  
B32B 9/00  
B32B 15/04  
B32B 17/06  
H01B 5/14  
H01B 13/00  
// C23C 14/06**(21)Application number : **08-151126**(71)Applicant : **PPG IND INC**(22)Date of filing : **12.06.1996**(72)Inventor : **FINLEY JAMES J**

(30)Priority

Priority number : **86 947797  
86 947799**Priority date : **29.12.1986  
29.12.1986**Priority country : **US****US****(54) HEAT-RESISTANT WINDOW OR WINDSHIELD OF HIGH TRANSMITTANCE AND LOW EMISSIVITY AND PRODUCTION THEREOF**

(57)Abstract:

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To obtain a heat-resistant window or windshield having low emissivity and extremely high visible light transmittance, withstanding high temp. processing and low temp. processing and holding deicing, defrosting and defogging properties by constituting the window or windshield of a reflection preventing metal oxide layer, an infrared reflective metal layer, a primer layer, a second reflection preventing metal oxide layer and an outer protective layer.

**SOLUTION:** A first transparent nonmetal substrate, the zinc-containing first transparent reflection preventing metal oxide film and a first primer layer containing a metal selected from titanium and zirconium are provided. Further, a transparent infrared reflective metal film, a second primer layer containing a metal selected from titanium and zirconium, a second transparent reflection preventing metal oxide film, and the second transparent nonmetal substrate laminated to the first transparent nonmetal substrate and forming a neutral conductive and heat-resistant laminated transparent layer, are provided. Further, a multilayered film having a primer layer with a thickness of 10-15A and visible light transmittance of at least 80% is used.

**LEGAL STATUS**[Date of request for examination] **12.06.1996**[Date of sending the examiner's decision of rejection] **23.03.1999**

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平8-336923

(43) 公開日 平成8年(1996)12月24日

|                                |                   |           |                      |
|--------------------------------|-------------------|-----------|----------------------|
| (51) Int. Cl. <sup>6</sup>     | 識別記号              | F I       |                      |
| B32B 7/02                      | 103               | B32B 7/02 | 103                  |
| 9/00                           |                   | 9/00      | A                    |
| 15/04                          |                   | 15/04     | Z                    |
| 17/06                          |                   | 17/06     |                      |
| H01B 5/14                      |                   | H01B 5/14 |                      |
| 審査請求 有 発明の数 5 O L (全7頁) 最終頁に続く |                   |           |                      |
| (21) 出願番号                      | 特願平8-151126       | (71) 出願人  | 590002954            |
| (62) 分割の表示                     | 特願昭62-325112の分割   |           | ピーピージー インダストリーズ, イン  |
| (22) 出願日                       | 昭和62年(1987)12月22日 |           | コーポレーテッド             |
|                                |                   |           | PPG INDUSTRIES, INCO |
| (31) 優先権主張番号                   | 9 4 7 7 9 7       |           | R P O R A T E D      |
| (32) 優先日                       | 1986年12月29日       |           | アメリカ合衆国ペンシルバニア州ピッツバ  |
| (33) 優先権主張国                    | 米国 (U S)          |           | ーグ, ワン ピーピージー プレース ( |
| (31) 優先権主張番号                   | 9 4 7 7 9 9       |           | 番地なし)                |
| (32) 優先日                       | 1986年12月29日       | (72) 発明者  | ジェームズ ジョセフ フィンリィ     |
| (33) 優先権主張国                    | 米国 (U S)          |           | アメリカ合衆国ペンシルバニア州ピッツバ  |
|                                |                   |           | ーグ, コーンウォール ドライブ 111 |
|                                |                   | (74) 代理人  | 弁理士 浅村 皓 (外2名)       |

(54) 【発明の名称】 高透過率、低輻射率の耐熱性窓またはウィンドシールドおよびその製造方法

(57) 【要約】

【課題】 この発明は高度に透明な低輻射率の耐熱性窓又はウィンドシールド及びその方法を提供する。

【解決手段】 前記窓又はウィンドシールドは、第一透明非金属基体、その表面上に付着させた亜鉛を含む第一の透明、反射防止性金属酸化物フィルム、このフィルム上に付着させた特定金属含有第一プライマー層、この層上に付着させた透明な赤外反射性金属フィルム、このフィルム上に付着させた特定金属含有第二プライマー層、この層上に付着させた第二の透明、反射防止性金属酸化物フィルム及び前記フィルム・層を、該第一基体との間に介在させて第一基体上に貼り合わせた第二の透明な基体からなり、しかも10～50オングストロームのプライマー厚さ及び少なくとも80%の可視光線透過率を有する。上記方法は前記フィルム・層を順次基体上に陰極スパッタさせ且つその後適当な時間適当な温度に加熱することからなる。

## 【特許請求の範囲】

【請求項 1】 (a) 第一の透明な非金属基体、

(b) 該基体の表面上に付着させた、亜鉛を含む第一の透明、反射防止性金属酸化物フィルム、

(c) 該第一の透明、反射防止性金属酸化物フィルム上に付着させた、チタン、ジルコニウム、クロム、亜鉛／錫合金およびそれらの混合物からなる群から選ばれる金属を含有する第一プライマー層、

(d) 該金属含有プライマー層上に付着させた、透明な赤外反射性金属フィルム、

(e) 該赤外反射性金属フィルム上に付着させた、チタン、ジルコニウム、クロム、亜鉛／錫合金およびそれらの混合物からなる群から選ばれる金属を含有する第二プライマー層、

(f) 該金属を含有する第二プライマー層上に付着させた第二の透明、反射防止性金属酸化物フィルム、および

(g) 該第一および第二の反射防止性金属酸化物フィルム、該金属含有の第一および第二のプライマー層および該透明な赤外反射性金属フィルムを、該第一の透明非金属基体との間に介在させて、該第一の透明非金属基体上に貼り合わせられて、中性導電性、耐熱性積層透明体を形成する第二の透明な非金属基体、からなり、しかも 10～50 オングストロームのプライマー層厚さおよび少なくとも 80 % の可視光線透過率を有することを特徴とする、高透過率、低輻射率の耐熱性の窓またはウィンドシールド。

【請求項 2】 耐熱性フィルムを付着させる方法であって、

(f) 酸素を含む反応性雰囲気下において亜鉛を含む金属陰極ターゲットをスパッターさせ、それによって、基体の表面上に亜鉛を含む第一の金属酸化物フィルムを付着させ、

(g) チタン、ジルコニウム、クロム、亜鉛／錫合金およびそれらの混合物から成る群から選ばれる金属を含有する第一プライマー層を前記金属酸化物フィルム上にスパッターさせ、

(h) 前記金属含有第一プライマー層上に反射性金属フィルムをスパッターさせ、

(i) チタン、ジルコニウム、クロム、亜鉛／錫合金およびそれらの混合物からなる群から選ばれる金属を含有する第二プライマー層を前記反射性金属フィルム上にスパッターさせ、

(j) 前記第二プライマー層上に、第二の金属酸化物フィルムをスパッターさせ、それにより 10～50 オングストロームのプライマー層厚さ、および最終生成物の所望の可視光線透過率より低い可視光線透過率、および所望の抵抗率および輻射率より高い抵抗率および輻射率を有する被覆された基体を生成し、そして

(k) 前記耐熱性フィルムの可視光線透過率を少なくとも 80 % に増大させそして該抵抗率および輻射率を減少

させるのに十分な時間十分な温度に前記被覆された基体を加熱する、諸工程からなることを特徴とする耐熱性フィルムを付着させる方法。

【請求項 3】 前記のプライマー層がチタンからなる、請求項 2 に記載の方法。

【請求項 4】 前記の基体がガラスである、請求項 3 に記載の方法。

【請求項 5】 前記の金属酸化物フィルムが亜鉛および錫からなる合金の酸化物反応生成物を含む、請求項 4 に記載の方法。

【請求項 6】 前記の第二金属酸化物フィルム上に、金属含有保護皮膜を付着させる工程をさらに含む、請求項 2 に記載の方法。

【請求項 7】 多層低輻射率被覆生成物の製造方法であって、

(l) 透明な非金属基体をスパッター室中に置き、

(m) 酸素を含む反応性雰囲気中において亜鉛および錫の合金を含む陰極ターゲットをスパッターさせて、前記の基体の表面上に第一の透明、金属合金亜鉛／錫酸化物フィルムを付着させ、

(n) チタンターゲットをスパッターさせて、前記酸化物フィルム上に第一のプライマー層を付着させ、

(o) 不活性雰囲気中において銀陰極ターゲットをスパッターさせて、前記のプライマー層上に透明な銀フィルムを付着させ、

(p) チタンターゲットをスパッターさせて、前記の銀フィルム上に第二プライマー層を付着させ、

(q) 酸素を含む反応性雰囲気中において、亜鉛および錫の合金を含む陰極ターゲットをスパッターさせて前記の第二プライマー層上に第二の金属合金亜鉛／錫酸化物フィルムを付着させ、それにより 10～50 オングストロームのプライマー層厚さ、および被覆された基体の所望可視光線透過率より低い可視光線透過率、および所望の抵抗率および輻射率より高い抵抗率および輻射率を有する被覆された基体を生成し、そして

(r) 前記低輻射率被覆生成物の可視光線透過率を少なくとも 80 % に増大させそして該抵抗率および輻射率を減少させるのに十分な時間十分な温度に前記の被覆された基体を加熱する、諸工程からなることを特徴とする多層低輻射率被覆生成物の製造方法。

【請求項 8】 前記の基体がガラスである、請求項 7 に記載の方法。

【請求項 9】 前記の第二金属合金酸化物フィルム上に金属含有保護皮膜を付着させる工程をさらに含む、請求項 8 に記載の方法。

【請求項 10】 前記プライマー層がチタンからなり、そして前記プライマー層厚さが 12～30 オングストロームである、請求項 7 に記載の方法。

【請求項 11】 請求項 2 の方法により造られた生成物。

【請求項 1 2】 請求項 7 の方法により造られた生成物。

【発明の詳細な説明】

【0 0 0 1】

【発明の属する技術分野】本発明は、耐熱性、高い可視光線透過率および低い輻射率を有する多層被覆基体からなる窓またはウィンドシールドに関し、そして各層・フィルムを順次、基体に陰極スパッタリングし且つその後適当に加熱することによる上記窓およびウィンドシールドを得る方法に関する。

【0 0 0 2】

【従来の技術】Gillery等に発行されたU. S. P. No. 4, 094, 763には、制御された量の酸素を含有する低圧力雰囲気中、400° Fより高い温度でガラスのような耐火物基体上に錫およびインジウムのような金属の陰極スパッターによる透明、導電性物品の製造が開示されている。

【0 0 0 3】Gilleryに発行されたU. S. P. No. 4, 113, 599には、スパッター室中における酸素の流量を一定の排出流に維持し、アルゴンの流量を一定圧力に維持して酸化インジウムを反応性付着させる陰極スパッター法が教示されている。

【0 0 0 4】Capinに発行されたU. S. P. No. 4, 166, 018には、スパッター表面上の閉ループ浸蝕域上でフラックス (flux) のアークラインを構成する磁場が平らなスパッター表面に隣接して形成されるスパッター装置が記載されている。

【0 0 0 5】Gilleryに発行されたU. S. P. No. 4, 201, 649には、基体を加熱して典型的に高い陰極スパッター温度での陰極スパッターによって主要厚さの酸化インジウムの導電性層を付着させる前に、低温度で酸化インジウムの非常にうすいプライマー層を最初に付着させることによる低抵抗率酸化インジウムのうすいフィルムの製造方法が開示されている。

【0 0 0 6】Growthに発行されたU. S. P. No. 4, 327, 967には、窓ガラス、ガラス表面上の2より大きい屈折率を有する干渉フィルム、干渉フィルム上の熱反射性金フィルムおよび金フィルム上のクロム、鉄、ニッケル、チタンまたはそれらの合金の中立フィルムから成る無彩色を有する熱反射性パネルが開示されている。

【0 0 0 7】Miyake等に発行されたU. S. P. No. 4, 349, 425には、アルゴン-酸素混合物中においてカドミウム-錫合金のd-c反応性スパッターによって低電気抵抗率および高い光学透明度を有するカドミウム-錫酸化物フィルムの形成法が開示されている。

【0 0 0 8】Hartに発行されたU. S. P. No. 4, 462, 883には、ガラスのような透明基体上に、銀の層、銀以外の少量の金属および金属酸化物の反

射防止層の陰極スパッターによって製造された低輻射率コーティングが開示されている。反射防止層は、酸化錫、酸化チタン、酸化亜鉛、酸化インジウム、酸化ビスマスまたは酸化ジルコニウムでよい。

【0 0 0 9】二重ガラス窓ユニットのエネルギー効率を改良する関心事において、輻射熱伝導を減少させることによってユニットの絶縁能力を増加させるコーティングをガラスの一方の表面上に付与することが望ましい。従って、このコーティングは、輻射スペクトルの赤外波長領域において低輻射率を有しなければならない。実際の理由によって、コーティングは可視波長域において高い透過率を有しなければならない。審美的理由からは、コーティングは低い視感反射率を有するべきであり、本質的に無色であるのが好ましい。

【0 0 1 0】上記のような高い透過率、低輻射率コーティングは、一般に、赤外反射および低輻射率のために金属酸化物の誘電層の間に挟んで可視反射を減少せしめたい金属層から成る。これらの多層フィルムは、典型的には、陰極スパッター、特に、マグネトロンスパッター法によって製造される。金属層は金または銅でもよいが一般には銀である。従来技術に記載されている金属酸化物層には、酸化錫、酸化インジウム、酸化チタン、酸化ビスマス、酸化亜鉛、酸化ジルコニウムおよび酸化鉛である。若干の例においては、耐久性不良または周辺輻射率のようなある種の不利を克服するために、これらの酸化物に酸化ビスマス中のマンガンを、酸化錫中のインジウムまたはこの逆のような少量の他の金属を配合する。しかし、これらの金属酸化物はすべて完全ではない。

【0 0 1 1】コーティングは使用時の二重窓ユニットの内側表面に維持され、ここで、その劣化を起こす可能性のある風雨および環境因子から保護されるが、製造および設置の間に遭遇する取扱い、包装、洗浄および他の二次加工工程に耐えることができる耐久性効果のあるコーティングが特に望ましい。これらの性質は金属酸化物に求められる。しかし、機械的耐久性を付与する硬さ、化学的耐性を付与する不活性およびガラスおよび金属層の両者への良好な接着性に加えて、金属酸化物は同時の次の性質を有しなければならない。

【0 0 1 2】金属酸化物は、金属層の反射を減少させ、それによって被覆生成物の透過率を増加させるために合理的に高い屈折率、好ましくは2.0以上の屈折率を有しなければならない。金属酸化物はまた、被覆物質の透過率を最大にするため最少の吸収性を有しなければならない。商業的理由のために、金属酸化物は合理的な価格であり、マグネトロンスパッター法によって比較的速い付着速度を有し、かつ、無毒性でなければならない。

【0 0 1 3】恐らく最も重要、かつ、満足させるのが最も困難なことは、金属酸化物と金属フィルムとの相互作用に関連する金属酸化物フィルムに対する要求事項である。金属酸化物フィルムは、外部の薬剤から下層の金属

10

20

30

40

50

フィルムを保護するための低多孔度および個々の層の一体性を維持するための金属に対して低拡散性を有しなければならない。最後に、そして、特に、金属酸化物は、金属層の付着のための良好な核形成表面を供給し、それにより連続金属フィルムが最小の抵抗および最大の透過率で付着されなければならない。連続および不連続銀フィルムの特徴は、Gillery等に発行されたU. S. P. No. 4, 462, 884に記載されている、この特許の開示は本明細書の参考になる。

【0014】一般の用途における金属酸化物多層フィルムのうちで、酸化亜鉛および酸化ビスマスから成るフィルムは耐久性が不十分であり、これらの酸化物は酸およびアルカリ薬剤の両者に可溶であり、多層フィルムは指紋によってくずれ、かつ、塩、二酸化硫黄および湿度試験において破壊される。好ましくは錫をドーブした酸化インジウムは比較的耐久性があり、下層の金属層の保護性があるが：インジウムはスパッターが遅く、かつ、比較的高価である。インジウムまたはアンチモンをドーブできる酸化錫も比較的耐久性があり、かつ、下層の金属層の保護性があるが、銀フィルムの核形成のための好適な表面が得られず、そのため高い抵抗率と低い透過率になる。その後付着される銀フィルムの適切な核形成が得られる金属酸化物フィルムの特徴はまだ確立されておらず、上記の金属酸化物に関して試行錯誤実験が広く実施されている。

【0015】本明細書の参考になる、Gilleryに発行されたU. S. P. No. 4, 610, 771には、高透過率、低輻射率コーティングとして使用するための亜鉛-錫合金の酸化物の新規組成物並びに銀および亜鉛-錫合金酸化物層の新規の多層フィルムが開示されている。

【0016】F. H. Gilleryによって1985年12月23日に提出されたU. S. A. No. 812, 680には、多層フィルムの耐久性の改良、特に、反射防止性金属および（または）金属合金酸化物層および銀のような赤外反射性金属層から成る多層フィルムに、酸化チタンのような特に耐薬品性物質の外部保護層を付与することによる多層フィルムの耐久性の改良が開示されている。

【0017】Gillery等によって1986年3月17日に提出されたU. S. A. No. 841, 056には、多層フィルムの耐久性の改良、特に、反射防止性金属および（または）金属合金酸化物層および銀のような赤外反射性金属層から成る多層フィルムに、金属と金属酸化物層との間の接着を改善する銅のようなプライマー層を付与する方法が開示されている。

【0018】多層、低輻射率、高透明度フィルムは、多層窓ガラスユニットとして建築用途としては十分に耐久性に清掃されてきたが、かようなフィルムは焼戻または曲げのような高温加工に耐えまたは例えば風防用

として除氷、除霜および（または）除曇コーティングのような熱素子としての役目をするほど十分な耐熱性はない。

【0019】

【発明が解決しようとする課題】低い輻射率、非常に高い可視光線透過率（高い透明度）を有し、しかも高温加工に耐え、低温に耐え、除氷、除霜、除曇性を有する十分に耐熱性を有する多層フィルムを基体にコーティングした改良された窓およびウィンドシールドおよびその首尾のよい製造方法の開発が望まれる。

【0020】

【課題を解決するための手段】本発明によれば、(a) 第一の透明な非金属基体、(b) 該基体の表面上に付着させた、亜鉛を含む第一の透明、反射防止性金属酸化物フィルム、(c) 該第一の透明、反射防止性金属酸化物フィルム上に付着させた、チタン、ジルコニウム、クロム、亜鉛/錫合金およびそれらの混合物からなる群から選ばれる金属を含有する第一プライマー層、(d) 該金属含有プライマー層上に付着させた、透明な赤外反射性金属フィルム、(e) 該赤外反射性金属フィルム上に付着させた、チタン、ジルコニウム、クロム、亜鉛/錫合金およびそれらの混合物からなる群から選ばれる金属を含有する第二プライマー層、(f) 該金属を含有する第二プライマー層上に付着させた第二の透明、反射防止性金属酸化物フィルム、および(g) 該第一および第二の反射防止性金属酸化物フィルム、該金属含有の第一および第二のプライマー層および該透明な赤外反射性金属フィルムを、該第一の透明非金属基体との間に介在させて、該第一の透明非金属基体上に貼り合わせられて、中性導電性、耐熱性積層透明体を形成する第二の透明な非金属基体、からなり、しかも10~15オングストロームのプライマー層厚さおよび少なくとも80%の可視光線透過率を有することを特徴とする、高透過率、低輻射率の耐熱性の窓またはウィンドシールドが提供され、そして透明な非金属基体上に上記フィルムおよび層を順次スパッターさせ、その後、少なくとも80%の可視光線透過率、および低い抵抗率且つ低い輻射率を得るのに十分な時間十分な高い温度に加熱することからなる方法が提供される。

【0021】本発明の概要

本発明には、ガラスのような被覆基体が、曲げ、アニール、焼戻し、貼合せもしくはガラス溶接のような高温加工に処することができ、または除氷、除霜および除曇素子として窓または風防において機能を果たすのに十分に耐熱性である新規の多層被覆が含まれる。本発明の新規の多層コーティングは、亜鉛または亜鉛-錫合金の酸化物のような第一の反射防止性金属酸化物層、銀のような赤外反射性金属層、チタン金属または酸化チタンのようなチタンを含有するプライマー層、第二反射防止性金属酸化物層および、好ましくは、チタン金属または酸化チタ

ンの外部保護層から成る。

#### 【0022】好ましい態様の詳細な説明

好ましくは金属または好ましくは亜鉛を含む合金の酸化物から成るフィルム組成物を、好ましくはマグネトロンスパッター法が好ましい陰極スパッターによって付着させる。陰極ターゲットは所望の金属または合金素子から製造される。次いで、このターゲットを好ましくは酸素を含有する反応性雰囲気中においてスパッターさせ、金属または合金酸化物フィルムを基体の表面上に付着させる。

【0023】本発明による好ましい合金酸化物は、亜鉛および錫から成る合金の酸化物である。亜鉛／錫合金酸化物は、本発明によって、好ましくは磁氣的に増強された陰極スパッターによって付着させる。陰極スパッター法はまた、本発明による高透過率、低輻射率フィルムの付着用としても好ましい方法である。かようなフィルムは典型的には、酸化インジウムまたは酸化チタンまたは好ましくは錫酸亜鉛から成る亜鉛と錫との合金の酸化物のような反射防止性金属酸化物層の間に挟まれた金または銀のような高反射性金属の層が好ましい、多層から成る。

【0024】各種の金属合金をスパッターさせて金属合金酸化物フィルムを形成できるが、本発明による好ましい高透過率、低輻射率多層フィルムを製造するためには、錫および亜鉛の合金が好ましい。特に好ましい合金は、好ましくは10～90%の亜鉛と90～10%の錫との割合の亜鉛および錫から成る。好ましい亜鉛／錫合金は、30～60%の亜鉛範囲であり、好ましくは40：60～60：40の亜鉛／錫比を有する。最も好ましい範囲は錫：亜鉛が46：54～50：50重量比である。亜鉛／錫合金の陰極は酸化性雰囲気中において反応的にスパッターされ、亜鉛、錫および酸素から成る、好ましくは錫酸亜鉛 $Zn$ 、 $SnO$ 、から成る金属酸化物層が付着される。

【0025】慣用のマグネトロンスパッター法においては、基体を、スパッターされるべき物質のターゲット表面を有する陰極に相対してコーティング室内に置く。本発明による好ましい基体には、コーティング工程の操作条件によって有害な影響を受けないガラス、セラミック、およびプラスチックが含まれる。さらに好ましい基体は、透明または着色のいずれかのガラスである。 $SOLEX^{\text{TM}}$ 着色ガラスは、本発明によって被覆されたビヒクル透明度用の好ましい基体である。

【0026】陰極は任意の慣用の設計でよいが、好ましくは、電位源と接続された細長い長方形であり、そして、好ましくはスパッター工程を増強する磁場との組合せで使用される。少なくとも一つの陰極ターゲット表面は、反応性雰囲気中においてスパッターされて金属合金酸化物フィルムを形成する亜鉛／錫のような金属合金から成る。陽極は好ましくは、その開示が本明細書の参考

になるGillery等に発行されたU. S. P. No. 4, 478, 702に教示されているような対称的に設計され、かつ、配置されたアセンブリーが好ましい。

【0027】本発明の好ましい態様において、多層フィルムを陰極スパッターによって付着させ、高透過率、低輻射率コーティングを形成する。金属合金ターゲットに加えて、少なくとも1個の他の陰極ターゲット表面が、スパッターされて反射性金属層を形成する金属から構成される。少なくとも1個の追加の陰極ターゲットがプライマー層として付着される金属から構成される。反射防止性金属合金酸化物フィルムと組合された反射性金属フィルムを有する耐久性多層コーティングは、金属と金属酸化物フィルムとの間の接着を改良するためのプライマー層を使用して次のように製造される、このプライマー層はまた、本発明による多層コーティングに耐熱性を付与し、その結果得られた被覆物品はコーティングを劣化させることなく、曲げ、アニール、焼戻し、貼合せまたはガラス溶接のような高温加工に処することができる。反射防止性酸化亜鉛フィルムと組合せた反射性金属フィルムを有する耐久性多層コーティングは銀と酸化亜鉛フィルムとの間の接着性を改善するためにチタン層を使用して製造され、そして、このプライマー層はまた本発明による多層導電性コーティングに耐熱性を付与し、その結果得られた被覆物品は電気抵抗によって加熱することができ、除氷、除霜および（または）除曇透明性が得られる。

【0028】従来技術のプライマー層は最小の厚さを有するのが好ましいが、本発明のプライマー層は好ましくは10～50Å、最も好ましくは12～30Åの範囲内である。反射性金属フィルム上に単一プライマー層を付着させる場合には、その厚さは20Å以上が好ましい。反応性金属層上のプライマー層の厚さが20Å未満の場合には、第一反射防止性金属酸化物層と反射性金属層との間に追加のプライマー層を付着させるのが好ましい。

【0029】きれいなガラス基体を、好ましくは $10^{-4}$  torr未満、さらに好ましくは $2 \times 10^{-4}$  torr未満、さらに好ましくは $2 \times 10^{-5}$  torr未満に真空にしたコーティング室内に置く。好ましくはアルゴンおよび酸素である不活性および反応性ガスの選択した雰囲気は室内で約 $5 \times 10^{-4}$ ～ $10^{-3}$  torrの間の圧力にする。亜鉛または亜鉛／錫金属合金のターゲット表面を有する陰極を被覆すべき基体の表面上で作動させる。ターゲット金属はスパッターし、室内の雰囲気と反応し、ガラス表面上に亜鉛または亜鉛／錫合金酸化物を付着させる。

【0030】亜鉛または亜鉛／錫合金酸化物の最初の層が付着された後に、コーティング室を真空にし、純アルゴンのような不活性雰囲気を約 $5 \times 10^{-4}$ ～ $10^{-3}$  torrの間の圧力で確立する。好ましくは、チタンのター

ゲットを有する陰極をスパッターさせ、亜鉛／錫合金酸化物層上に第一のチタン金属プライマー層を付着させる。別の態様においては、チタン陰極をわずかに酸化性雰囲気中でスパッターさせ、亜鉛－錫合金酸化物層上に酸化チタンプライマー層を付着させることもできる。次いで、銀のターゲット表面を有する陰極をスパッターさせてプライマー層上に金属銀の反射層を付着させる。好ましくは反射性銀層上にチタンをスパッターさせて第二のプライマー層を付着させる。この場合も、チタンは不活性雰囲気中においてスパッターさせて金属チタンプライマー層を付着させるかまたはわずかに酸化性雰囲気中において酸化チタンプライマー層を付着させることもできる。最後に、亜鉛または亜鉛／錫合金酸化物の第二層を、第一の亜鉛または亜鉛／錫合金酸化物の付着に使用したのと本質的に同じ条件下で第二プライマー層上に付着させる。

【0031】本発明の最も好ましい態様においては、保護被膜(overcoat)を最終の金属酸化物フィルム上に付着させる。保護被膜は、好ましくは、Gillery等に発行されたU. S. P. No. 4, 594, 137に開示されているような金属層を金属酸化物フィルム上にスパッターさせることによって付着させる。保護被膜用として好ましい金属には、ステンレス鋼またはInconelのような鉄またはニッケルの合金が含まれる。チタンは、その高透過率のために最も好ましい保護被膜である。別の態様においては、保護層は1985年12月23日にGillery等によって提出されたU. S. A. No. 812, 680に開示されているような酸化チタンのような特に耐薬品性物質である、なお、この出願の開示は本明細書の参考になる。

【0032】多層フィルムの耐薬品性は、多層フィルム上に酸化チタンから成る保護コーティングを付着させることによって最も改良される。好ましくは酸化チタン保護コーティングは、比較的高い付着速度および好ましくは約3m Torrのような低圧力での陰極スパッターによって付着させる。酸化チタンから成る保護コーティングは、酸素の十分な雰囲気中においてチタンをスパッターさせ、酸化チタンを直接付着させることによって形成できる。本発明の別の態様においては、酸化チタンから成る保護コーティングは、不活性雰囲気中においてチタンをスパッターさせてチタン含有フィルムを付着させ、これをして空気のような酸化雰囲気中にさらして酸化チタンに酸化することによって形成できる。

【0033】同様に、本発明のプライマー層が不活性雰囲気中においてチタン金属として付着させた場合には、その後の高温加工によって金属が酸化され酸化チタンが形成される。

【0034】

【発明の実施の形態】本発明は、次の特定の実施例の説明によってさらに良く理解されるであろう。実施例Iで

は、亜鉛／錫合金フィルムは錫酸亜鉛のことを云うが、フィルム組成物は必ずしも正確にZn, SnO<sub>2</sub>である必要はない。

#### 【0035】実施例 I

多層フィルムをソーダ石灰シリカガラス上に付着させて高透過率、低輻射率被覆生成物を製造する。5×17インチ(12.7×43.2cm)の寸法の固定陰極には、52.4重量%の亜鉛および47.6重量%の錫から成る亜鉛／錫合金のスパッター表面を有する。ソーダ石灰－シリカガラス基体を、50/50のアルゴン／酸素の雰囲気中において4m Torrの圧力に設定したコーティング室中に置く。陰極は1.7KW出力で磁場中でスパッターさせ、その間、ガラスはスパッター表面を110インチ(2.8m)/分の速度で運び去られる。錫酸亜鉛のフィルムがガラス表面に付着する。3回の通過で約340Åのフィルム厚さが生成し、その結果、90%であったガラス透過率は、錫酸亜鉛被覆ガラス基体では78%に減少した。チタターゲットを有する固定陰極を次いでスパッターさせ、錫酸亜鉛上にチタンプライマー層を生成させ、それにより、透過率は63%に減少する。次に、4m Torrの圧力でアルゴンガス雰囲気中において銀陰極ターゲットをスパッターさせることによってチタンプライマー層上に銀層を付着させる。基体を同じ速度で銀陰極ターゲット下を通過させることによって、約90Åのフィルム厚さに相当する10μg銀/cm<sup>2</sup>を付着させるには2回の通過が必要であり、透過率は44%にさらに減少する。第二チタンプライマー層を銀層上にスパッターさせ、透過率は35%の低さに減少する、次いで、錫酸亜鉛の第二の反射防止性層を付着させると透過率は63%に増加する。

【0036】最後に、5×17インチ(12.7×43.2cm)の寸法の固定チタン陰極を、3m Torrでアルゴンと酸素との等容積の雰囲気中10KWでスパッターさせる。約15～20Å厚さの酸化チタンの保護コーティングを付着させるのに110インチ(2.8m)/分の速度で2回の通過で十分である。酸化チタンの保護コーティングは、多層コーティングの抵抗率および反射性に有意な影響を及ぼさず、透過率の変化は約1%より少ない。

【0037】全部で6層の付着後の被覆基体の透過率は、従来技術の典型的なプライマー層より厚いチタン金属プライマー層により63%と低くなる。しかし、曲げ、アニール、焼戻し、貼合せまたはガラス溶接のような高温加工後には、従来技術のコーティングで経験されたような色の変化は何等なしに透過率は80～85%に増加する。これに加えて、コーティングの抵抗率および輻射率は減少する。例えば、1160°F(約627℃)で15分後には、抵抗率は5.3～3.7ohm/squareに減少し、そして、輻射率は0.09～0.06に減少する。

【0038】本発明のプライマー層の結果として金属と金属酸化物との間の改善された接着性による被覆窓またはウィンドシールドの改善された耐久性は、湿った布で被覆表面をぬぐうことから成る簡単な摩擦試験によって容易に立証される。プライマー層の無い錫酸亜鉛／銀／錫酸亜鉛を被覆した表面は、湿った布の数回通過後約6%から約18%に反射率が増加することは、上部の錫酸亜鉛および下層の銀フィルムの両者が除去されることを示している。これに対して、本発明のプライマー層を含む錫酸亜鉛／チタン／銀／チタン／錫酸亜鉛被覆窓またはウィンドシールドは、湿った布で長時間はげしく擦っても何等の目で見える変化が生じない。

【0039】好ましい酸化チタン保護コーティングは、約10～50Åの範囲内の厚さを有する。約20Åの酸化チタン保護コーティングを有する本実施例による多層コーティングの耐久性は、2.5%塩溶液中において周囲温度で2時間から22時間に増加し、そして、150°F（約66℃）で脱イオン水を含有するQ-Panel Cleveland Condensation Tester Model QCT-ADOを使用して実施したCleveland湿度試験において5時間から1週間に増加した。

#### 【0040】実施例 I I

中性多層フィルムをガラス基体上に付着させて、導電性、耐熱性被覆生成物を製造する。5×17インチ（12.7×43.2cm）の寸法の固定陰極は、亜鉛のスパッター表面を含む。SOLEX<sup>®</sup>色付けガラス基体をコーティング室内に置き、該室を真空にして50/50アルゴン／酸素雰囲気下で4m Torrの圧力にする。陰極を1.7KWの出力で磁場内でスパッターさせ、一方、ガラス基体は110インチ（2.8m）/分の速度でスパッター表面を通過させる。酸化亜鉛のフィルムがガラス表面に付着する。3回の通過で生成されたフィルム厚さで、色付けガラスの84%の透過率は酸化亜鉛被覆ガラス基体では73.2%に減少する。次に、4m Torrの圧力でアルゴンガス雰囲気中において銀陰極ターゲットのスパッターによって銀の層を酸化亜鉛層上に付着させる。基体を同じ速度で銀陰極下を通過

させる方法で、約90Åのフィルム厚さに相当する10μgの銀/cm<sup>2</sup>を付着させるのに2回の通過を要し、透過率は67%に減少する。チタン含有プライマー層を銀層上にスパッターすることにより透過率は61.6%にさらに減少する。最後に、酸化亜鉛の第二の反射防止層をチタン含有プライマー層上に付着させると透過率は81.9%に増加する。銀の抵抗は7.7ohm/squareであり、多層コーティングは肉眼的に中性である。

【0041】好ましくは、被覆SOLEX<sup>®</sup>ガラス基体は、その後に、シート間にコーティングを有する追加の透明シートと貼合せ、導電性加熱性コーティングと共に貼合せ透明度を形成し、除氷、除霜および（または）除曇性を付与する。この態様においてはコーティングは風雨にさらされないから保護被膜は必要でない。保護被膜を必要とする他の用途においては、その開示が本明細書の参考になるGillery等によって1985年12月23日提出のU. S. A. No. 812, 680に開示されているような酸化チタンが好ましい。

【0042】上記の実施例は本発明の説明のために示した。生成物および方法に各種の変法が含まれる。例えば、他のコーティング組成物も本発明の範囲内である。亜鉛／錫合金をスパッターさせるとき亜鉛および錫の割合によって、コーティングには錫酸亜鉛に加えて広範囲に異なる量の酸化亜鉛および酸化錫が含有されるであろう。プライマー層には各種の酸化状態のチタン金属が含まれるであろう。ジルコニウム、クロム、亜鉛／錫合金およびそれらの混合物のような他の金属も本発明によるプライマーとして有用である。各種の層の厚さは、透過率のような所望の光学的性質によって主として限定される。同じ中性導電性neutral conductive加熱性多層フィルムは透明ガラスに付着させることができ、これを通じて、SOLEX<sup>®</sup>ガラスのような着色基体と貼合せすることもできる。圧力およびガスの濃度のような工程パラメーターは広い範囲にわたって変化できる。他の耐薬品性物質の保護コーティングも金属または酸化物状態のいずれかで付着させることができる。本発明の範囲は特許請求の範囲によって限定される。

フロントページの続き

(51) Int. Cl.<sup>4</sup>  
H 01 B 13/00  
// C 23 C 14/06

識別記号 庁内整理番号  
9059-5L

F I

H 01 B 13/00  
C 23 C 14/06

技術表示箇所

Z  
N